



# ペロブスカイト型酸化物を用いた亜硝酸イオンセンサに関する研究

著者	森山 実加子
発行年	2020-03-25
学位授与番号	17104甲工第492号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/00007758">http://hdl.handle.net/10228/00007758</a>

氏 名	森 山 実加子
学位の種類	博 士（工学）
学位記番号	工博甲第 4 9 2 号
学位授与の日付	令和 2 年 3 月 2 5 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	ペロブスカイト型酸化物を用いた亜硝酸イオンセンサに関する研究
論文審査委員	主 査 教 授 清 水 陽 一
	〃 横 野 照 尚
	〃 山 村 方 人
	〃 白 土 竜 一

## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

亜硝酸イオンは、弱い酸化剤として有用であり、様々な分野で活用されている。しかし、pH や濃度によって安定度が異なるため、防錆や食品産業の工業プロセスだけでなく、工業廃水や食品中の濃度監視が重要となっている。濃度監視法として、現在、イオンクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー質量分析、分光光度法など、機器分析が利用されている。しかし、これらの方法は、大型な装置や煩雑な前処理を必要とするため、連続した濃度監視やオンサイトモニタリングが困難である。亜硝酸イオンセンサに関する研究は、多々行われており、電気化学的手法によるセンサが、単純な構造で小型化が可能のため、最も期待されるが、ほとんどが内部溶液を用いるイオン選択性電極であるため、安定性やメンテナンスの課題がある。第 1 章では、まずこれらの亜硝酸イオンセンサの現状と課題をまとめたのち、本研究の最終目的として、高性能亜硝酸イオンセンサデバイス開発とし、設計指針として、ペロブスカイト型酸化物を応答材料に用い、高安定性、高感度で幅広い検出濃度範囲を持ち、pH の影響を受けないセンサとした。さらに、応答機構の検討を加えることとした。

第 2 章では、亜硝酸イオンの検出のためペロブスカイト型酸化物ナノ粉体の合成法の開発と、これら粉体を用いた酸化物担持電極の作製とその応答特性に関する研究を行った。まず、ペロブスカイト型酸化物 ( $\text{LnMO}_3$  :  $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd}$ ;  $\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) を応答材料に用いた電極の作製を検討し、高分子前駆体法を用いれば、ほぼすべてのペロブスカイト型酸化物を合成可能なことを示した。

第 3 章では、得られた酸化物粉体 ( $\text{SmFeO}_3$  等) を電極上に担持し厚膜型センサを調製した。基盤材料には、グラッシーカーボンと Au を主に用い、電気泳動堆積 (EPD) 法によって、電極表面に  $\text{SmFeO}_3$  等を担持した。EPD 法は、電圧と時間で構造制御が可能である。そこで、各種電極作製時の EPD の最適化を行い、GC および Au 基盤で、

最適な電析条件を求め、 $\text{SmFeO}_3$ を担持した。得られた電極はいずれも亜硝酸イオンに対して低過電圧でも酸化電流応答を示すことが分かった。特に、 $\text{SmFeO}_3$ の担持によって高い応答電流を示すことが分かった。

第4章では、主に  $\text{SmFeO}_3$ 担持電極の亜硝酸イオン応答特性を検討した。サイクリックボルタンメトリー(CV)および定電位測定の結果から、 $\text{SmFeO}_3$ を担持することで  $\text{NO}_2^-$ の応答感度化が向上することが分かった。溶液の pH を変えた場合、pH 7 および 10 のいずれの条件でも  $\text{NO}_2^-$ の応答を示したが、より塩基性条件下にて、 $\text{SmFeO}_3/\text{GC}$  電極、 $\text{SmFeO}_3/\text{Au}$  電極とも、高い応答特性を示した。pH 10 下は、これまでにほとんど報告はないが、pH 7 での応答感度よりも低かったが、バックグラウンド電流は pH 7 のときよりも小さく、pH 10 においても安定した電流応答が得られるのを見出した。なお、選択性は、 $\text{SmFeO}_3/\text{GC}$  電極および  $\text{SmFeO}_3/\text{Au}$  電極ともに、硝酸イオン、リン酸水素イオン、炭酸イオンに対して、ほとんど電流応答を示さないことが分かった。しかし、亜硫酸イオンは妨害イオン種となることが分かった。さらに応答機構について、CV 測定、pH 依存性等の結果より、各電極の  $\text{NO}_2^-$ 検知は、マクロ的には、いずれの電極および溶液条件においても、 $\text{OH}^-$ による  $\text{NO}_2^-$ の酸化反応に起因した電流を検知信号としていることが分かった。さらに、Au を電極基板に用いた場合 ( $\text{SmFeO}_3/\text{Au}$  電極) は、Au 単独電極や、 $\text{SmFeO}_3/\text{GC}$  電極よりも感度が向上したことから、本酸化反応には、 $\text{SmFeO}_3$ と Au が関与する  $\text{NO}_2^-$ の酸化反応も進行することが分かった。これは、塩基性条件下では、 $\text{OH}^-$ が Au 表面に多く吸着しているため、 $\text{SmFeO}_3$ に吸着した  $\text{NO}_2^-$ へ Au 上の  $\text{OH}^-$ がスピルオーバーしてさらに迅速に応答しているものと考えている。なおこれは、GC を電極材料に用いた場合、pH 7 と 10 で電極の酸化挙動に違いがないことから Au の関与が支持される。

第5章では、本研究を総括した。本研究では、特に、 $\text{SmFeO}_3$ が  $\text{NO}_2^-$ 検知センサデバイスとしての高い機能を有することを見出した。また、溶液の pH による影響を大きく受けることなく、 $\text{NO}_2^-$ の検知が可能であり、ほぼ選択的に亜硝酸イオンの検知が可能なセンサデバイスが得られることを見出した。ただし、硫黄系アニオンに対する選択性の向上は今後の課題である。また、定性的ではあるが、亜硝酸イオンの電気化学的応答反応機構を提案した。

## 学 位 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

森山 実加子氏は、高感度で特定イオンに対する選択性が高く、更にはローコストである高性能亜硝酸イオンセンサの開発についての基礎研究を行い、高分子前駆体法によりペロブスカイト型酸化物微粉体を、さらにその微粉体を電気泳動法により厚膜型素子を作製し、小型でシンプルな構造である特徴を持つ電流検出型センサを設計開発した。センサデバイス材料には、 $\text{SmFeO}_3$ 厚膜電極系が、亜硝酸イオンに対して迅速な応答／回復挙動を伴う優れた応答特性を示すことを見出している。さらに、ABO系厚膜型素

子を作製し、A サイト、B サイト金属が与える亜硝酸イオン検知特性への影響を評価したところ、**A=Sm** および **B=Fe** が、いずれも吸着酸素量がもっとも多く、この吸着酸素由来の吸着水酸化イオンをかいする、電気化学的亜硝酸イオンに対する良好な応答特性を示すことを見出した。また、**SmFeO<sub>3</sub>**系センサデバイスは、亜硝酸イオン以外のほとんどのアニオンに応答せず、高い選択性も有することを見出している。

本研究では、**SmFeO<sub>3</sub>**が亜硝酸イオンに対して優れた応答特性を示すことを見出した。さらに、堆積させるセンサ材料によって応答特性が変化し、これより応答機構を推察した。さらに上記の結果より、酸化物材料設計や電極基盤の適応により高性能センサ材料への可能性を示し、高感度・高選択性・長期安定性を備えた極小型かつ安価な化学センサの実現に向けた知見を示した。

以上により、論文調査及び最終試験の結果に基づき、審査委員会において慎重に審査した結果、本論文が、博士（工学）の学位に十分値するものであると判断した。